

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication 2002-173323  
number:  
(43)Date of 21.06.2002  
publication of  
application:

(51)Int.Cl.	C01F 11/18
(21)Application 2001-300848 number:	(71)Applicant : OKUTAMA KOGYO CO LTD
(22)Date of 28.09.2001 filing :	(72)Inventor : TANAKA KOICHI YASUE TAKASHI
<hr/>	
(30)Priority Priority number : 2000295933 Priority date : 28.09.2000 Priority country : JP	

---

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING CALCIUM CARBONATE



(57)Abstract:  
PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture calcium carbonate without calcination by making good use of limestone powder and industrial waste.  
SOLUTION: Limestone or a material containing calcium carbonate is suspended in strong electrolytic aqueous solution having ionic strength of 0.1-4 weight mole concentration, carbon dioxide gas or carbon dioxide-containing gas is blown into the suspended liquid, the filtrate obtained by filtering the suspended liquid or the supernatant liquid of the suspended liquid is fractionated and powder of slaked lime or the suspended liquid is added to the filtrate or the supernatant liquid so that calcium carbonate is produced as a precipitate.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the calcium carbonate which generates a calcium carbonate as precipitate by blowing carbon dioxide gas or carbon-dioxide-gas content gas into this suspension, isolating preparatively the filtrate which filters suspension and is obtained, or the supernatant of suspension, and adding the powder or suspension of slaked lime to said filtrate or supernatant after that after suspending the ingredient containing a limestone or a calcium carbonate in a strong-electrolyte water solution.

[Claim 2] Said strong-electrolyte water solution is the manufacture approach of the calcium carbonate according to claim 1 characterized by ionic strength being 0.1 - 4 molality.

[Claim 3] Said strong-electrolyte water solution is the manufacture approach of the calcium carbonate according to claim 1 or 2 characterized by not containing calcium ion substantially including any one sort of a sodium chloride, potassium chloride, a magnesium chloride, a sodium sulfate, potassium sulfate,

magnesium sulfate, a sodium carbonate, and potassium carbonate, or two sorts or more as an electrolyte.

[Claim 4] The ingredient containing said limestone or calcium carbonate is the manufacture approach of the calcium carbonate of three claim 1 characterized by the range of the grain size being 1 micrometer - 10mm in equivalent sphere diameter conversion thru/or given in any 1 term.

[Claim 5] The ingredient containing said limestone or calcium carbonate is the manufacture approach of the calcium carbonate of four claim 1 characterized by being one sort chosen from a limestone, a paper manufacture sludge, construction material, cement or its derivative, plastics composite material, and shells, or two sorts or more thru/or given in any 1 term.

[Claim 6] The manufacture approach of the calcium carbonate according to claim 1 characterized by using a filtrate or a supernatant after separating the calcium carbonate generated as precipitate as all or some of strong-electrolyte water solutions which suspend the ingredient containing said limestone or calcium carbonate.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the approach of manufacturing a calcium carbonate efficiently, without starting the approach of manufacturing a calcium carbonate using the ingredient (henceforth a calcium-carbonate content ingredient) containing a limestone or a calcium carbonate, especially performing a baking process.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] There are whiting which grinds a limestone, chalk, etc. and is manufactured, and a precipitated calcium carbonate (henceforth PCC) manufactured the chemical approach and by blowing carbon dioxide gas into milk of lime typically in a calcium carbonate so that it may be known well. Since what has high purity is obtained easily [ the particle size distribution of a calcium carbonate and the control of a configuration which are obtained ] by the chemical approach, PCC manufactured by the chemical approach is used for broad applications, such as paper manufacture, a pigment, and a filler for rubber plastics.

[0003] Generally, the milk of lime which is the raw material of PCC calcinates calcium-carbonate content ingredients, such as a limestone and a shellfish, uses them as calcined lime, and is manufactured from the slaked lime generated by making this react with water. Moreover, the trash discarded by a used industrial product and a used production process is calcinated from a viewpoint of recycle, and the technique which collects and uses PCC from the baking ashes is also proposed in recent years.

#### [0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, by the manufacture approach of the conventional PCC, although the baking process of a raw material was indispensable, a baking process is a process accompanied by discharge of carbon dioxide gas, and it is not desirable from a request called CO<sub>2</sub> output reduction on an earth environment scale also from the point of manufacture costs.

[0005] Moreover, in the case of industrial waste, since heavy metal and silicon, such as iron and zinc, aluminum, etc. are intermingled other than a calcium carbonate, when this is calcinated, the mixed oxide of metals other than these calcium and calcium may generate according to conditions, such as burning temperature. Generation of such a mixed oxide becomes the cause which bars generation of a calcium carbonate with high purity.

[0006] On the other hand, when producing a massive limestone from a quarry, a lot of powder limestones carry out a byproduction. However, since the baking technique is underdeveloped about a powder limestone, it is difficult to make this into calcined lime, and the present condition is whether the most being used as feed and a filler for roads, and discarded.

[0007] Then, this invention aims at offering the approach that a calcium carbonate can be manufactured using the byproduction limestone powder and industrial waste which were discarded conventionally, without calcinating. Moreover, it is possible to use all of the water solution discharged or removed or residue at the production process of a calcium carbonate, and this invention aims at offering the manufacture approach of a calcium carbonate without generation of trash.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, this invention persons result that the amount of dissolutions of refractory calcite can be raised to water to sufficient extent for industrial production in header this invention, when the strong-electrolyte water solution more than the predetermined ionic strength which does not contain calcium ion is used, as a result of inquiring wholeheartedly about the solubility of a limestone and a calcium carbonate.

[0009] That is, after the manufacture approach of the calcium carbonate of this invention suspends the ingredient containing a limestone or a calcium carbonate in a strong-electrolyte water solution, it is characterized by generating a calcium carbonate as precipitate by blowing carbon dioxide gas or carbon-dioxide-gas content gas into this suspension, isolating preparatively the filtrate after filtering suspension after that, or the supernatant of suspension, and adding the powder or suspension of slaked lime to said filtrate or supernatant.

[0010] Hereafter, the manufacture approach of the calcium carbonate of this invention is explained in full detail. Although the limestone used as a raw material may be massive, it is desirable that it is granular or powdered. It is desirable to use the powder limestone which carries out a byproduct from a viewpoint of using trash, in the process which produces especially a massive limestone.

[0011] As a calcium-carbonate content ingredient, shells, such as a derivative of construction material, such as a paper manufacture sludge and mortar system construction material; calcium silicate system construction material, cement, or cement, such as a concrete block, plastics system composite material, and scallop; oyster exoskeleton, can be used. One sort of these may mix and use two or more sorts, and may use what mixed the limestone suitably further. Especially the grain size of a raw material has so high that grain size is generally fine a dissolution rate to a strong-electrolyte water solution, although not limited. Therefore, let grain size preferably be the range of 1 micrometer - 10mm by equivalent sphere diameter conversion.

[0012] As for a strong-electrolyte water solution, it is desirable that ionic strength is the range of 0.1 - 4 molality. In addition, although ionic strength totaled the square of the valence (Z) of ion, and the product with a molality (m) about n sorts of ion ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) which is dissolving into a water solution as shown in a degree type, it is defined as one half.

[0013]

[Equation 1]

[0014] Amount of dissolutions with ionic strength sufficient with less than 0.1 molalities is not obtained. Incidentally, the amount of dissolutions of the calcite in pure water (ionic strength =  $1.82 \times 10^{-9} \text{ mol}/1000 \text{ g-H}_2\text{O}$ , 25 degrees C) is  $1.433 \times 10^{-2} \text{ g/L}$ , and is not suitable for a industrial production scale. Although the amount of dissolutions of calcite can be improved to  $1.3 \text{ g/L}$  extent at  $\text{CaCO}_3$  conversion and 20 degrees C when carbon dioxide gas is blown into the liquid which made water suspend a limestone or a calcium-carbonate content ingredient, it is still inadequate for industrial production. As a water solution which makes a limestone or a calcium-carbonate content ingredient suspend, by having used the strong-electrolyte water solution of the above-mentioned ionic strength range, when carbon dioxide gas is blown, by the calcium-carbonate manufacture approach of this invention, the amount of dissolutions of calcite can be mostly doubled at  $\text{CaCO}_3$  conversion and 20 degrees C as compared with the case of  $2.6 - 2.8 \text{ g/L}$  and pure water.

[0015] It becomes [ on the other hand, if ionic strength exceeds 4 molalities, the activity coefficient becomes extremely small, therefore / non-dissociated molecule concentration ] large and is uneconomical.

[0016] As an electrolyte which the strong-electrolyte water solution of such ionic strength contains, the hydrochloride of alkali metal, a sulfate, the hydrochloride of the alkaline earth metal except calcium, and a sulfate can be used. Specifically, a sodium chloride, potassium chloride, a magnesium chloride, a sodium sulfate, potassium sulfate, magnesium sulfate, a sodium carbonate, and potassium carbonate are mentioned. A strong-electrolyte water solution is obtained by making these one sort or two sorts or more dissolve in water so that it may become the above-mentioned ionic strength.

[0017] moreover, as a strong-electrolyte water solution, although newly prepared, it is also possible to use a filtrate or a supernatant after separating the calcium carbonate which did not come to see but was generated in the manufacture approach of the calcium carbonate of this invention. Such a filtrate or a

supernatant adds the above-mentioned electrolyte if needed, and it adjusts it so that it may become predetermined ionic strength.

[0018] By the way, although artificial sea water used as natural seawater or the almost same component as it is one of things of the range of the ionic strength of the range mentioned above, seawater or artificial sea water usually contains 0.097 % of the weight - about 0.485% of the weight of calcium ion by calcium chloride (anhydride) conversion. Such existence of calcium ion produces the effectiveness (common ion effect) of reducing solubility, when dissolving a calcium carbonate in an electrolyte water solution.

Therefore, as for a strong electrolyte, in the manufacture approach of the calcium carbonate of this invention, it is desirable not to contain calcium ion substantially. A "real target" is semantics including the case where the calcium mixed in the above-mentioned alkali-metal salt or the alkaline-earth-metal salt unescapable is contained.

[0019] A limestone or a calcium-carbonate content ingredient is added and suspended in such a strong-electrolyte water solution. Although especially the addition of the raw material to add is not limited, usually let it be 3 g/L - 15 g/L extent. The temperature of suspension is good in ordinary temperature (15 degrees C - 25 degrees C).

[0020] As gas blown into suspension, carbon dioxide gas or carbon-dioxide-gas content gas is used. Carbon-dioxide-gas content gas is the mixed gas containing the carbon dioxide discharged at various combustion processes etc., and the carbon-dioxide-gas content in gas uses the thing of 5 - 100 capacity %. Specifically, lime calcination exhaust gas, such as limestone baking exhaust gas, such as limestone baking kiln exhaust gas, and lime kiln exhaust gas of a pulp manufacturing plant, generation-of-electrical-energy boiler exhaust gas, dust incineration exhaust gas, etc. can be used. It is desirable to use such exhaust gas industrially.

[0021] The entrainment reaction of the carbon dioxide gas to the above-mentioned suspension or carbon-dioxide-gas content gas (both are hereafter called collectively carbon-dioxide-gas content gas) may be performed by any of a half-batch process or a continuation tub (one step or multistage). It is desirable as an amount of carbon dioxide gas per-minute 15L-25L and to perform an entrainment reaction for about 2 to 4 hours, blowing in at a 18L-20L l. rate suitably per 1kg of raw materials.

[0022] Thus, by blowing carbon-dioxide-gas content gas, the amount of dissolution of a limestone or a calcium-carbonate content ingredient can be raised sharply, and the calcium carbonate of 2.6 g/L - 2.8 g/L can be dissolved in the aqueous phase. The calcium carbonate which is dissolving can be settled as a calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), when pH of liquid has taken the gestalt of calcium hydrogencarbonate (calcium<sup>2+</sup> ( $\text{HCO}_3^-$ )) in the acid range from neutrality and makes pH an alkali side.

[0023] In this invention, a calcium carbonate is settled after the entrainment reaction of carbon-dioxide-gas content gas by adding slaked lime to the filtrate which filtered suspension, or the supernatant of suspension. Slaked lime may also add powder as a water solution or suspension. In the case of suspension, the thing of particle concentration 3 g/L - 300 g/L is used. Moreover, the addition of slaked lime is made into 1Eq or more by calcium(OH)<sub>2</sub> conversion to the calcium hydrogencarbonate which is dissolving into the filtrate before addition, or a supernatant. Thereby based on the following reaction formula, the calcium hydrogencarbonate which is dissolving can be deposited as a calcium carbonate.

[0024]

[Formula 1]

[0025] In addition, although heating is adopted by the manufacture approach of the conventional PCC for the calcium carbonate which is dissolving in water to want to precipitate, the calcium carbonate of the amount of 2 double of the calcium carbonate which a calcium carbonate can be deposited without heating and moreover deposits from calcium hydrogencarbonate can be manufactured by using slaked lime in this invention.

[0026] In the case of a limestone or a concrete block, a raw material can use again the residue after removing a filtrate or a supernatant from the suspension after an entrainment reaction as the sand for building materials, or construction material.

[0027] On the other hand, the calcium carbonate which deposited from the filtrate or the supernatant by addition of slaked lime processes distribution, a classification, etc. the back according to \*\* if needed, and uses them as the powder or calcium-carbonate aqueous suspension which is a final product through rinsing or desiccation further. Thus, the quality as Bergin PCC who got by carbonation of milk of lime with

the crystal form calcite and a mean diameter are the range which is about 1micro - 3micro, and almost same [ the calcium carbonate obtained ] is acquired.

[0028] After neutralizing and removing superfluous slaked lime by blowing carbon-dioxide-gas content gas, the filtrate after removing the depositing calcium carbonate can be again used as a strong-electrolyte water solution of the calcium-carbonate manufacture by this invention, as mentioned above. That is, a strong-electrolyte water solution can be repeated and reused by the manufacture approach of the calcium carbonate of this invention.

[0029] As mentioned above, a calcium carbonate can be obtained at high effectiveness, without passing through a baking process or a heating process according to the manufacture approach of the calcium carbonate of this invention, as explained. Moreover, since the residue which carries out a byproduction by the production process of the calcium carbonate of this invention, a filtrate, a supernatant, etc. can be recycled and used, they can abolish discharge of the trash from a production process.

[0030]

[Embodiment of the Invention] One operation gestalt which applied the manufacture approach of the calcium carbonate of this invention to the manufacture flow which uses a limestone as a raw material is shown in drawing 1. In drawing 1, while supplying limestone powder to the dissolution reaction vessels 101-103 from the limestone powder tank 100, a strong-electrolyte water solution is supplied from the electrolytic solution tub 104, these are mixed, and suspension is created. On the other hand, the amount of dissolutions of the calcium carbonate in a predetermined time entrainment and a raw material is raised for the carbon dioxide gas which occurred with the lime kiln 105 to the dissolution reaction vessels 101-103 through a scrubbing tower.

[0031] The reaction mixture of these dissolution reaction vessels 101-103 is divided into a supernatant and residue in a thickener 106, and a supernatant is sent to the carbonation reaction vessels 107-109 through a solution receiver tank. Residue is again used as structural sand, or is discarded.

[0032] Specified quantity addition of the slaked lime is carried out from the slaked-lime tank 110 at the dissolution reaction vessels 101-103, pH is raised to an alkali side, and the calcium which is dissolving with the gestalt of calcium hydrogencarbonate is deposited as a calcium carbonate. come out of the reaction mixture containing the depositing calcium carbonate decanter 111 — it carries out an exception and a filtrate is returned to the electrolyte dissolver 104. Under the present circumstances, after blowing carbon-dioxide-gas content gas into a filtrate and settling superfluous slaked lime as a calcium carbonate if needed, it may filter and a filtrate may be returned to the electrolyte dissolver 104.

[0033] In the re-slurrying tank 112, the calcium carbonate by which another was carried out with the decanter 111 is re-slurried with the water from a freshwater tank 113, is washed by filtering with the rotation filter 114, and adjusts and produces concentration commercially by the dark \*\* tank 115 further.

[0034] In addition, drawing is an example of the manufacture flow of the calcium carbonate by this invention, and the configuration of a nuclear reaction tub, a filter, etc. is not limited to what is illustrated, but can be changed into arbitration. For example, although the case where a dissolution reaction vessel and carbonation reaction vessels were three tubs, respectively was shown in drawing, even if [ than it ] more, it is good at least. Moreover, although the manufacture flow of the calcium carbonate using the limestone as a raw material was explained, it is also possible to add various modification with a raw material. For example, it is also possible to add the process which collects a silicon dioxide and aluminas like a paper manufacture sludge from the residue obtained by what has many contents of a silicon dioxide or an alumina by the filtration after a carbon-dioxide-gas entrainment process in addition to the calcium carbonate. Moreover, since magnesium exists in \*\* of separation by the thickener 106 at a solution side in being a raw material with many contents of magnesium, although a calcium carbonate deposits, it is also possible in a carbonation reaction process, to collect magnesium by magnesium's depositing a calcium carbonate in the pH range not precipitating, and raising pH after that.

[0035] According to the manufacture approach of such a calcium carbonate, the amount of trash discharged from a production process can be lost, and, moreover, a calcium carbonate can be manufactured with sufficient energy efficiency excluding a heating process.

[0036]

[Example] Hereafter, the example of the manufacture approach of the calcium carbonate of this invention is explained.

[0037] As a solvent which makes a [example of reference] limestone suspend, water, The strong-electrolyte water solution A (NaCl/MgCl<sub>2</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed solvent: ionic strength 0.53) and the strong-electrolyte water solution B (NaCl/MgCl<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed solvent: ionic strength 0.55) are used.

After carrying out 10g (5 g/L) injection of limestones and making 2L suspend, respectively, carbon dioxide gas was blown and it was made to blow in and react by rate 20 L-CO<sub>2</sub>/kg-CaCO<sub>3</sub> and min. The amount of dissolutions of CaCO<sub>3</sub> as of reaction-time 10 minutes, 30 minutes, 60 minutes, 120 minutes, and 180 minutes was calculated. In addition, the amount of dissolutions was calculated as a value which deducted the concentration of a blank from the calcium-carbonate concentration in liquid. A result is shown in drawing 2.

[0038] \*\* shows the strong-electrolyte water solution A among drawing, and \*\* shows the strong-electrolyte water solution B. ionic strength B of the strong-electrolyte water solution which contains water and calcium ion in the strong-electrolyte water solution A which does not contain calcium ion so that drawing 2 may also show -- comparing -- being large (twice [ about ]) -- the amount of dissolutions of a calcium carbonate was increasing.

[0039] Strong-electrolyte water-solution (ionic strength 0.7 [mol/1000g-H<sub>2</sub>O]) 2L of the electrolyte component which shows 6g of limestone powder which adjusted the [example 1] 325 mesh sieve to through, and adjusted grain size to 44 micrometers or less in Table 1 was made to suspend. After adjusting the temperature of this suspension to 20 degrees C, the carbon dioxide gas of concentration was blown for 120 minutes into suspension at the blowing-in rate of 20 L-CO<sub>2</sub>/kg-CaCO<sub>3</sub> and min 100%, nutsche filtration of the suspension after a blowing-in termination was carried out using the filter paper of No5C, and founding liquid was obtained. After adding and stirring 3.4g of slaked-lime powder in the obtained founding liquid, 150 degrees C of filtration cakes which might be filtered were dried for 3 hours, and the 9.2g calcium carbonate was obtained.

[0040] Strong-electrolyte water-solution (ionic strength I= 4.0 [mol/1000g-H<sub>2</sub>O]) 2L of the electrolyte component to which the scallops which adjusted the [example 2] 325 mesh sieve to through, and adjusted grain size to 44 micrometers or less show 24g in Table 1 was made to suspend. After adjusting the temperature of this suspension to 20 degrees C, the carbon dioxide gas of concentration was blown for 180 minutes at the blowing-in rate of 20 L-CO<sub>2</sub>/kg-CaCO<sub>3</sub> and min 100%, nutsche filtration of the suspension after a blowing-in termination was carried out using the filter paper of No5C, and founding liquid was obtained. After adding and stirring 3.4g of slaked-lime powder in the obtained founding liquid, 150 degrees C of filtration cakes which might be filtered were dried for 3 hours, and the 9.2g calcium carbonate was obtained.

[0041] Strong-electrolyte water-solution (ionic strength I= 3.0 [mol/1000g-H<sub>2</sub>O]) 2L of the electrolyte component which shows 6g of limestone powder which adjusted the [example 3] 325 mesh sieve to through, and adjusted grain size to 44 micrometers or less in Table 1 was made to suspend. After adjusting the temperature of this suspension to 20 degrees C, the carbon dioxide gas of concentration was blown for 60 minutes at the blowing-in rate of 20 L-CO<sub>2</sub>/kg-CaCO<sub>3</sub> and min 100%, nutsche filtration of the suspension after a blowing-in termination was carried out using the filter paper of No5C, and founding liquid was obtained. After adding and stirring 10g of slaked-lime powder in the obtained founding liquid, 150 degrees C of filtration cakes which might be filtered were dried for 3 hours after checking that blew carbon-dioxide-gas content gas into coincidence, and pH of suspension has fallen to pH7, and the 18.12g calcium carbonate was obtained.

[0042] Strong-electrolyte water-solution (ionic strength I= 4.0 [mol / 1000kg-H<sub>2</sub>O]) 2L of the electrolyte component which shows 10g of limestone powder which adjusted [example 4] grain size to 1mm or less in Table 1 was made to suspend. After adjusting the temperature of this suspension to 20 degrees C, the carbon-dioxide-gas content gas of carbon-dioxide-gas concentration was blown for 120 minutes at the blowing-in rate of 15 L-CO<sub>2</sub>/kg-CaCO<sub>3</sub> and min 30%, nutsche filtration of the suspension after a blowing-in termination was carried out using the filter paper of No5C, and founding liquid was obtained. After adding and stirring 4.12g of slaked-lime powder in the obtained founding liquid, 150 degrees C of filtration cakes which might be filtered were dried for 3 hours, and the 11.2g calcium carbonate was obtained.

[0043] To filtrate 1.5L after making a calcium carbonate generate in the [example 5] example 2, 10g of limestone powder which adjusted grain size to 1mm or less was thrown in, the carbon-dioxide-gas content gas of carbon-dioxide-gas concentration was blown for 120 minutes at the blowing-in rate of 15 L-CO<sub>2</sub>/kg-CaCO<sub>3</sub> and min 30%, stirring, nutsche filtration of the suspension after a blowing-in termination was carried out using the filter paper of No5C, and founding liquid was obtained. After adding and stirring 3.09g of slaked-lime powder in the obtained founding liquid, 150 degrees C of filtration cakes which might be filtered were dried for 3 hours, and the 8.4g calcium carbonate was obtained.

[0044] 10g of limestone powder with a [example 1 of comparison] grain size of 100 micrometers - 200 micrometers was thrown in in the pure water of 2L, the carbon dioxide gas of 100% concentration was



blown for 120 minutes after that into the limestone powder suspension which adjusted temperature to 20 degrees C at the blowing-in rate of 20 L-CO<sub>2</sub>/kg-CaCO<sub>3</sub> and min, nutsche filtration of the suspension after a blowing-in termination was carried out using the filter paper of No5C, and founding liquid was obtained. After adding and stirring 0.96g of slaked-lime powder in the obtained founding liquid, 150 degrees C of filtration cakes which might be filtered were dried for 3 hours, and the 2.6g calcium carbonate was obtained. The amount of the calcium carbonate in this case was about [ in the case of an example 1 ] 1/5.

[0045]

[Table 1]

In addition, the amount of components of front Naka is a mole ratio.

[0046] Strong-electrolyte water-solution (ionic strength 0.7 [mol/1000g-H<sub>2</sub>O]) 2L which contains Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> by mole-ratio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) = 0.95:0.05 was made to suspend 6g of limestone powder which adjusted the [example 6] 325 mesh sieve to through, and adjusted grain size to 44 micrometers or less as an electrolyte component. After adjusting the temperature of this suspension to 20 degrees C, the carbon dioxide gas of concentration was blown for 60 minutes into suspension at the blowing-in rate of 0.5 L-CO<sub>2</sub>/kg-CaCO<sub>3</sub> and min 100%, nutsche filtration of the suspension after a blowing-in termination was carried out using the filter paper of No5C, and founding liquid was obtained. After adding and stirring 3.4g of slaked-lime powder in the obtained founding liquid, 150 degrees C of filtration cakes which might be filtered were dried for 3 hours, and the 9.2g calcium carbonate was obtained.

[0047]

[Effect of the Invention] According to this invention, a calcium carbonate can be industrially manufactured on a scale of being practical by combining the predetermined strong electrolyte and predetermined carbon-dioxide-gas entrainment reaction of ionic strength, without passing through a baking process. Moreover, the unnecessary limestone powder by which a byproduction is carried out as a raw material in a quarry, construction scrap wood, such as concrete flocks, etc. can be used as they are. Furthermore, according to this invention, discharge of the trash from a production process can be abolished.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-173323

(P2002-173323A)

(43)公開日 平成14年6月21日(2002.6.21)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 01 F 11/18

識別記号

F I

C 01 F 11/18

テマコード<sup>\*</sup>(参考)

B 4 G 0 7 6

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全6頁)

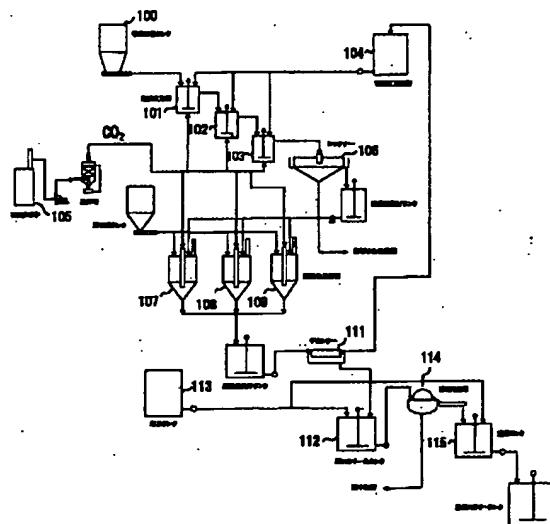
(21)出願番号	特願2001-300848(P2001-300848)	(71)出願人	390020167 奥多摩工業株式会社 東京都渋谷区千駄ヶ谷5丁目32番7号
(22)出願日	平成13年9月28日(2001.9.28)	(72)発明者	田中 宏一 東京都渋谷区千駄ヶ谷5-32-7 奥多摩 工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2000-295933(P2000-295933)	(72)発明者	安江 任 東京都杉並区大宮1-19-18
(32)優先日	平成12年9月28日(2000.9.28)	(74)代理人	100099852 弁理士 多田 公子 (外1名)
(33)優先権主張国	日本 (JP)	F ターム(参考)	4G076 AA16 AB02 AB09 AB21 AB28 BA34 BB04 BC02 BD06 DA02 DA15

(54)【発明の名称】 炭酸カルシウムの製造方法

(57)【要約】

【課題】石灰石粉末や工場廃棄物を利用して、焼成を行うことなく炭酸カルシウムを製造する。

【解決手段】石灰石または炭酸カルシウムを含有する材料を、イオン強度0.1~4重量モル濃度の強電解質水溶液に懸濁した後、この懸濁液に炭酸ガスまたは炭酸ガス含有ガスを吹き込み、その後、懸濁液をろ過して得られるろ液または懸濁液の上澄み液を分取し、前記ろ液または上澄み液に消石灰の粉末または懸濁液を添加することにより、炭酸カルシウムを沈殿物として生成する。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】石灰石または炭酸カルシウムを含有する材料を、強電解質水溶液に懸濁した後、この懸濁液に炭酸ガスまたは炭酸ガス含有ガスを吹き込み、その後、懸濁液をろ過して得られるろ液または懸濁液の上澄み液を分取し、前記ろ液または上澄み液に消石灰の粉末または懸濁液を添加することにより、炭酸カルシウムを沈殿物として生成する炭酸カルシウムの製造方法。

【請求項2】前記強電解質水溶液は、イオン強度が0.1～4重量モル濃度であることを特徴とする請求項1記載の炭酸カルシウムの製造方法。

【請求項3】前記強電解質水溶液は、電解質として塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムのいずれか1種または2種以上を含み、実質的にカルシウムイオンを含有しないことを特徴とする請求項1または2に記載の炭酸カルシウムの製造方法。

【請求項4】前記石灰石または炭酸カルシウムを含有する材料は、その粒度が相当球直径換算で $1\mu\text{m}$ ～ $10\text{mm}$ の範囲であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載の炭酸カルシウムの製造方法。

【請求項5】前記石灰石または炭酸カルシウムを含有する材料は、石灰石、製紙スラッジ、建築材、セメントあるいはその派生物、プラスチックス複合材料および貝殻類から選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項記載の炭酸カルシウムの製造方法。

【請求項6】前記石灰石または炭酸カルシウムを含有する材料を懸濁する強電解質水溶液の全部または一部として、沈殿物として生成した炭酸カルシウムを分離した後のろ液または上澄み液を使用することを特徴とする請求項1記載の炭酸カルシウムの製造方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明が属する技術分野】この発明は、石灰石或いは炭酸カルシウムを含有する材料（以下、炭酸カルシウム含有材料という）を用いて炭酸カルシウムを製造する方法に係り、特に焼成工程を行うことなく効率よく炭酸カルシウムを製造する方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】よく知られるように炭酸カルシウムには、石灰石や白亜などを粉碎して製造される重質炭酸カルシウムと、化学的方法、典型的には石灰乳に炭酸ガスを吹き込むことにより製造される沈降炭酸カルシウム（以下、PCCという）がある。化学的方法は、得られる炭酸カルシウムの粒度分布と形状の制御が容易で、且つ純度の高いものが得られることから、化学的方法によつて製造されたPCCは、製紙、顔料、ゴム・プラスチックス用フィラーなど幅広い用途に利用されている。

【0003】PCCの原料である石灰乳は、一般的には石灰石や貝などの炭酸カルシウム含有材料を焼成して生石灰とし、これを水と反応させることにより生成した消石灰から製造する。また近年、リサイクルという観点から、使用済みの工業製品や製造工程で廃棄される廃棄物を焼成し、その焼成灰からPCCを回収して使用する技術も提案されている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述したように従来のPCCの製造方法では、原料の焼成工程が不可欠であったが、焼成工程は炭酸ガスの排出を伴う工程であり、製造費用の点からも、また地球環境規模での炭酸ガス排出量低減という要請からも好ましくない。

【0005】また工場廃棄物の場合には、炭酸カルシウムのほかに鉄、亜鉛等の重金属やケイ素、アルミニウムなどが混在しているため、これを焼成した場合、焼成温度等の条件によって、これらカルシウム以外の金属とカルシウムとの混合酸化物が生成する場合がある。このような混合酸化物の生成は、純度の高い炭酸カルシウムの生成を妨げる原因となる。

【0006】一方、採石場から塊状石灰石を産出するときに、多量の粉末石灰石が副生する。しかし粉末石灰石については焼成技術が未発達のため、これを生石灰にすることは難しく、その殆どが飼料および道路用フィラーとして使われるか廃棄されているのが現状である。

【0007】そこで本発明は、従来廃棄されていた副生石灰石粉末や工場廃棄物を利用して、焼成を行うことなく炭酸カルシウムを製造することができる方法を提供することを目的とする。また本発明は、炭酸カルシウムの製造工程で排出或いは除去される水溶液や残渣すべて利用することが可能であり、廃棄物の生成のない炭酸カルシウムの製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明者らは、石灰石および炭酸カルシウムの溶解性について鋭意研究した結果、カルシウムイオンを含有しない所定のイオン強度以上の強電解質水溶液を用いた場合に、水に難溶であるカルサイトの溶解量を工業的生産に十分な程度まで高めうことを見出し本発明に至ったものである。

【0009】すなわち本発明の炭酸カルシウムの製造方法は、石灰石または炭酸カルシウムを含有する材料を、強電解質水溶液に懸濁した後、この懸濁液に炭酸ガスまたは炭酸ガス含有ガスを吹き込み、その後、懸濁液をろ過後のろ液または懸濁液の上澄み液を分取し、前記ろ液または上澄み液に消石灰の粉末または懸濁液を添加することにより、炭酸カルシウムを沈殿物として生成することを特徴とするものである。

【0010】以下、本発明の炭酸カルシウムの製造方法について詳述する。原料となる石灰石は、塊状のもので

もよいが、粒状或いは粉末状であることが好ましい。廃棄物を利用するという観点から、特に塊状石灰石を産出する過程で副生する粉末石灰石を用いることが好ましい。

【0011】炭酸カルシウム含有材料としては、製紙スラッジ、漆喰系建築材；珪酸カルシウム系建築材等の建築材、セメント或いはコンクリートブロック等のセメントの派生物、プラスチックス系複合材料および貝殻；カキ貝がら等の貝殻類を用いることができる。これらは1種のみでも2種以上を混合して用いてもよく、さらに石灰石を適宜混合したものを用いてもよい。原料の粒度は、特に限定されないが、一般に粒度が細かいほど強電解質水溶液への溶解速度が高い。従って粒度は、好ましくは相当球直径換算で $1\text{ }\mu\text{m}$ ～ $10\text{ mm}$ の範囲とする。

【0012】強電解質水溶液は、イオン強度が $0.1\sim 4$ 重量モル濃度の範囲であることが好ましい。なお、イオン強度は次式に示すように、水溶液中に溶解しているn種のイオン ( $i=1, 2, \dots, n$ ) について、イオンの価数

(Z) の二乗と重量モル濃度 ( $m$ ) との積を合計したものの $1/2$ と定義される。

【0013】

【数1】

$$I = (1/2) \sum m_i Z_i^2 [\text{mol}/1000\text{g} \cdot \text{H}_2\text{O}]$$

【0014】イオン強度が $0.1$ 重量モル濃度未満では、十分な溶解量が得られない。ちなみに純水（イオン強度 =  $1.82 \times 10^{-9} \text{ mol}/1000\text{g} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ）におけるカルサイトの溶解量は $1.433 \times 10^{-2} \text{ g/L}$ であり、工業的生産規模には適しない。水に石灰石あるいは炭酸カルシウム含有材料を懸濁させた液に炭酸ガスを吹き込んだ場合には、カルサイトの溶解量を $\text{CaCO}_3$ 換算、 $20^\circ\text{C}$ で $1.3 \text{ g/L}$ 程度まで向上することができるが、それでも工業的生産には不十分である。本発明の炭酸カルシウム製造方法では、石灰石あるいは炭酸カルシウム含有材料を懸濁させる水溶液として、上記イオン強度範囲の強電解質水溶液を用いたことにより、炭酸ガスを吹き込んだときにカルサイトの溶解量を $\text{CaCO}_3$ 換算、 $20^\circ\text{C}$ で $2.6\sim 2.8 \text{ g/L}$ と純水の場合に比較しほぼ倍増させることができる。

【0015】一方、イオン強度が $4$ 重量モル濃度を超えると活量係数が極端に小さくなってしまい、そのため未解離分子濃度が大きくなつて不経済である。

【0016】このようなイオン強度の強電解質水溶液が含有する電解質としては、アルカリ金属の塩酸塩、硫酸塩やカルシウムを除くアルカリ土類金属の塩酸塩、硫酸塩を使用することができる。具体的には、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムが挙げられる。これらの1種または2種以上を上記イオン強度となるように水に溶解せしめることにより強電解質水溶液を得る。

【0017】また強電解質水溶液としては、新たに調製したもののみならず、本発明の炭酸カルシウムの製造方法において生成した炭酸カルシウムを分離した後のろ液または上澄み液を使用することも可能である。このようなら液または上澄み液は、必要に応じて上記電解質を添加し、所定のイオン強度となるように調整する。

【0018】ところで、上述した範囲のイオン強度の範囲のものとして天然の海水或いはそれとほぼ同様の成分とした人工海水があるが、海水或いは人工海水は通常、塩化カルシウム（無水物）換算で $0.097$ 重量%～ $0.485$ 重量%程度のカルシウムイオンを含む。このようなカルシウムイオンの存在は、電解質水溶液に炭酸カルシウムを溶解する場合、溶解度を低減する効果（共通イオン効果）を生じる。従って、本発明の炭酸カルシウムの製造方法において、強電解質は実質的にカルシウムイオンを含有しないことが好ましい。「実質的に」とは、上記アルカリ金属塩或いはアルカリ土類金属塩に不可避的に混入されたカルシウムが含まれる場合を含む意味である。

【0019】このような強電解質水溶液に石灰石或いは炭酸カルシウム含有材料を加え、懸濁する。添加する原料の添加量は特に限定されないが、通常 $3 \text{ g/L}$ ～ $15 \text{ g/L}$ 程度とする。懸濁液の温度は、常温（ $15^\circ\text{C}$ ～ $25^\circ\text{C}$ ）でよい。

【0020】懸濁液に吹き込むガスとしては、炭酸ガスまたは炭酸ガス含有ガスを用いる。炭酸ガス含有ガスとは、各種燃焼工程などで排出された二酸化炭素を含有する混合ガスで、ガス中の炭酸ガス含有量が $5\sim 100$ 容積%のものを用いる。具体的には石灰石焼成キルン排ガスなどの石灰石焼成排ガス、パルプ製造プラントの石灰キルン排ガスなどの石灰焼成排ガス、発電ボイラー排ガス、ゴミ焼却排ガスなどを用いることができる。工業的にはこのような排ガスを利用することが好ましい。

【0021】上記懸濁液への炭酸ガスまたは炭酸ガス含有ガス（以下、両者をまとめて炭酸ガス含有ガスといいう）の吹き込み反応は、半回分式或いは連続槽（1段または多段）のいずれで行ってもよい。吹き込み反応は、炭酸ガス量として原料 $1 \text{ kg}$ あたり毎分 $15 \text{ L}$ ～ $25 \text{ L}$ 、好適には $18 \text{ L}$ ～ $20 \text{ L}$ リットルの割合で吹き込みながら、 $2\sim 4$ 時間程度行うことが好ましい。

【0022】このように炭酸ガス含有ガスを吹き込むことにより、石灰石或いは炭酸カルシウム含有材料の溶解量を大幅に高めることができ、水相に $2.6 \text{ g/L}$ ～ $2.8 \text{ g/L}$ の炭酸カルシウムを溶解させることができる。溶解している炭酸カルシウムは、液のpHが中性から酸性の範囲では炭酸水素カルシウム（ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ）の形態をとつており、pHをアルカリサイドにすることにより、炭酸カルシウム（ $\text{CaCO}_3$ ）として沈殿させることができる。

【0023】本発明では、炭酸ガス含有ガスの吹き込み反応後、懸濁液をろ過したろ液或いは懸濁液の上澄み液に消石灰を添加することによって炭酸カルシウムを沈殿

させる。消石灰は、粉末でも水溶液或いは懸濁液として添加してもよい。懸濁液の場合、粒子濃度3 g / L～300 g / Lのものを用いる。また消石灰の添加量は、添加前のろ液または上澄み液中に溶解している炭酸水素カルシウムに対して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 換算で1当量以上とする。これにより下記反応式に基づき、溶解している炭酸水素カルシウムを炭酸カルシウムとして析出させることができる。

#### 【0024】

##### 【化1】

$[\text{O}6\text{a}(\text{HCO}_3)_2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}]_{\text{水}} + \text{水} \rightarrow [\text{CaCO}_3]_{\text{沈殿}} + \text{H}_2\text{O}$

【0024】この反応式によると、水に溶解している炭酸水素カルシウムを沈殿させために、従来のPCCの製造方法では加熱を採用しているが、本発明では消石灰を用いることにより、加熱することなく炭酸カルシウムを析出させることができ、しかも炭酸水素カルシウムから析出する炭酸カルシウムの2倍量の炭酸カルシウムを製造することができる。

【0026】吹き込み反応後の懸濁液からろ液或いは上澄み液を除いた後の残渣は、原料が石灰石やコンクリートブロックの場合、再度建材用砂や建築材として利用することができる。

【0027】一方、消石灰の添加によってろ液或いは上澄み液から析出した炭酸カルシウムは、ろ別後、必要に応じて分散、分級等の処理を行い、さらに水洗或いは乾燥等を経て、最終製品である粉末或いは炭酸カルシウム水性懸濁液とする。このようにして得られる炭酸カルシウムは、結晶形がカルサイト、平均粒径が約1 μ～3 μの範囲であり、石灰乳の炭酸化によって得たバージンPCCとほぼ同様の品質が得られる。

【0028】析出した炭酸カルシウムを除去後のろ液は、炭酸ガス含有ガスを吹き込むことによって過剰の消石灰を中和し、除去した後、前述したように再度本発明による炭酸カルシウム製造の強電解質水溶液として利用することができる。すなわち本発明の炭酸カルシウムの製造方法では、強電解質水溶液を繰り返し再利用することができる。

【0029】以上、説明したように本発明の炭酸カルシウムの製造方法によれば、焼成工程や加熱工程を経ることなく、高い効率で炭酸カルシウムを得ることができます。また本発明の炭酸カルシウムの製造工程で副生する残渣、ろ液、上澄み液等は、リサイクルして利用することができるので、製造工程からの廃棄物の排出をなくすことができる。

#### 【0030】

【発明の実施の形態】本発明の炭酸カルシウムの製造方法を石灰石を原料とする製造フローに適用した一実施形態を図1に示す。図1において、溶解反応槽101～103に石灰石粉タンク100から石灰石粉を供給すると共に、電解質溶液槽104から強電解質水溶液を供給して、これらを混合して懸濁液を作成する。一方、石灰焼成炉105で発生した炭酸ガスを洗浄塔を経て溶解反応槽101～103に

所定時間吹き込み、原料中の炭酸カルシウムの溶解量を高める。

【0031】この溶解反応槽101～103の反応液は、シックナー106において、上澄み液と残渣に分離され、上澄み液は溶解液受けタンクを経て炭酸化反応槽107～109に送られる。残渣は再度建築用砂として利用されるか、廃棄される。

【0032】溶解反応槽101～103に消石灰タンク110から消石灰を所定量添加し、pHをアルカリサイドに上げて、炭酸水素カルシウムの形態で溶解しているカルシウムを炭酸カルシウムとして析出させる。析出した炭酸カルシウムを含む反応液をデカンター111でろ別して、ろ液は電解質溶解槽104に戻す。この際、必要に応じて、ろ液に炭酸ガス含有ガスを吹き込んで過剰な消石灰を炭酸カルシウムとして沈殿させた後、ろ過し、ろ液を電解質溶解槽104に戻してもよい。

【0033】デカンター111で別された炭酸カルシウムは、再スラリー化タンク112において、清水タンク113からの水によって再スラリー化し、回転ろ過機114でろ過することによって洗浄し、さらに濃調タンク115で濃度を調整し、製品化する。

【0034】なお、図は本発明による炭酸カルシウムの製造フローの一例であって、核反応槽やろ過機等の構成は、図示するものに限定されず任意に変更することができる。例えば図には溶解反応槽および炭酸化反応槽がそれぞれ3槽の場合を示したが、それより多くても少なくともよい。また、原料として石灰石を用いた炭酸カルシウムの製造フローを説明したが、原料によって種々の変更を加えることも可能である。例えば製紙スラッジのように炭酸カルシウム以外に二酸化けい素やアルミナの含有量が多いものでは、炭酸ガス吹き込み工程後のろ過によって得られた残渣から、二酸化けい素やアルミナを回収する工程を付加することも可能である。またマグネシウムの含有量が多い原料の場合には、マグネシウムは、シックナー106による分離の再に溶解液側に存在するので、炭酸化反応工程において、炭酸カルシウムは析出するがマグネシウムは沈殿しないpH範囲で炭酸カルシウムを析出させ、その後pHを上げることによってマグネシウムを回収することも可能である。

【0035】このような炭酸カルシウムの製造方法によれば、製造工程から排出する廃棄物量をなくし、しかも加熱工程を含まずエネルギー効率よく炭酸カルシウムを製造することができる。

#### 【0036】

【実施例】以下、本発明の炭酸カルシウムの製造方法の実施例を説明する。

【0037】【参考例】石灰石を懸濁させる溶媒として、水、強電解質水溶液A ( $\text{NaCl} / \text{MgCl}_2 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合溶媒：イオン強度0.53) および強電解質水溶液B ( $\text{NaCl} / \text{MgCl}_2 / \text{CaCl}_2 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合溶媒：イオン強度0.55) を用い

て、それぞれ2Lに石灰石10g（5g/L）投入して懸濁させた後、炭酸ガスを吹き込み速度 $20\text{ L-CO}_2/\text{kg-CaCO}_3 \cdot \text{min}$ で吹き込み、反応させた。反応時間10分、30分、60分、120分、180分の時点における $\text{CaCO}_3$ の溶解量を求めた。なお溶解量は、液中の炭酸カルシウム濃度からブランクの濃度を差し引いた値として求めた。結果を図2に示す。

**【0038】**図中、■は強電解質水溶液A、△は強電解質水溶液Bを示す。図2からもわかるように、カルシウムイオンを含まない強電解質水溶液Aでは、水およびカルシウムイオンを含む強電解質水溶液のイオン強度Bに比べ、大幅（約2倍）に炭酸カルシウムの溶解量が増加していた。

**【0039】**[実施例1]325メッシュ篩を通して、粒度を4μm以下に調整した石灰石粉6gを、表1に示す電解質成分の強電解質水溶液（イオン強度0.7[mol/1000g-H<sub>2</sub>O]）2Lに懸濁させた。この懸濁液の温度を20℃に調整した後、100%濃度の炭酸ガスを $20\text{ L-CO}_2/\text{kg-CaCO}_3 \cdot \text{min}$ の吹込み速度で、懸濁液中に120分間吹込み、吹込み中止後懸濁液をNo5Cのろ紙を用いてヌッチャーロ過し清澄液を得た。得られた清澄液に消石灰粉3.4gを添加し攪拌した後、ろ過し得られたろ過ケーキを150℃、3時間乾燥し、9.2gの炭酸カルシウムを得た。

**【0040】**[実施例2]325メッシュ篩を通して、粒度を4μm以下に調整したほたて貝がら24gを、表1に示す電解質成分の強電解質水溶液（イオン強度I=4.0[mol/1000g-H<sub>2</sub>O]）2Lに懸濁させた。この懸濁液の温度を20℃に調整した後、100%濃度の炭酸ガスを $20\text{ L-CO}_2/\text{kg-CaCO}_3 \cdot \text{min}$ の吹込み速度で180分間吹込み、吹込み中止後懸濁液をNo5Cのろ紙を用いてヌッチャーロ過し清澄液を得た。得られた清澄液に消石灰粉3.4gを添加し攪拌した後、ろ過し得られたろ過ケーキを150℃、3時間乾燥し、9.2gの炭酸カルシウムを得た。

**【0041】**[実施例3]325メッシュ篩を通して、粒度を4μm以下に調整した石灰石粉6gを、表1に示す電解質成分の強電解質水溶液（イオン強度 I=3.0[mol/1000g-H<sub>2</sub>O]）2Lに懸濁させた。この懸濁液の温度を20℃に調整した後、100%濃度の炭酸ガスを $20\text{ L-CO}_2/\text{kg-CaCO}_3 \cdot \text{min}$

の吹込み速度で60分間吹込み、吹込み中止後懸濁液をNo5Cのろ紙を用いてヌッチャーロ過し清澄液を得た。得られた清澄液に消石灰粉10gを添加し攪拌した後、同時に炭酸ガス含有ガスを吹込んでpH 7まで懸濁液のpHが下がったことを確認後、ろ過し得られたろ過ケーキを150℃、3時間乾燥し、18.12gの炭酸カルシウムを得た。

**【0042】**[実施例4]粒度を1mm以下に調整した石灰石粉10gを、表1に示す電解質成分の強電解質水溶液（イオン強度I=4.0[mol/1000g-H<sub>2</sub>O]）2Lに懸濁させた。この懸濁液の温度を20℃に調整した後、30%炭酸ガス濃度の炭酸ガス含有ガスを $15\text{ L-CO}_2/\text{kg-CaCO}_3 \cdot \text{min}$ の吹込み速度で120分間吹込み、吹込み中止後懸濁液をNo5Cのろ紙を用いてヌッチャーロ過し清澄液を得た。得られた清澄液に消石灰粉4.12gを添加し攪拌した後、ろ過し得られたろ過ケーキを150℃、3時間乾燥し、11.2gの炭酸カルシウムを得た。

**【0043】**[実施例5]実施例2で炭酸カルシウムを生成させた後のろ液1.5Lに、粒度を1mm以下に調整した石灰石粉10gを投入し、攪拌しながら30%炭酸ガス濃度の炭酸ガス含有ガスを $15\text{ L-CO}_2/\text{kg-CaCO}_3 \cdot \text{min}$ の吹込み速度で120分間吹込み、吹込み中止後懸濁液をNo5Cのろ紙を用いてヌッチャーロ過し清澄液を得た。得られた清澄液に消石灰粉3.09gを添加し攪拌した後、ろ過し得られたろ過ケーキを150℃、3時間乾燥し、8.4gの炭酸カルシウムを得た。

**【0044】**[比較例1]粒度100μm～200μmの石灰石粉10gを2Lの純水中に投入し、その後100%濃度の炭酸ガスを $20\text{ L-CO}_2/\text{kg-CaCO}_3 \cdot \text{min}$ の吹込み速度で、20℃に温度を調整した石灰石粉懸濁液中に120分間吹込み、吹込み中止後懸濁液をNo5Cのろ紙を用いてヌッチャーロ過し清澄液を得た。得られた清澄液に消石灰粉0.96gを添加し攪拌した後、ろ過し得られたろ過ケーキを150℃、3時間乾燥し、2.6gの炭酸カルシウムを得た。この場合の炭酸カルシウムの量は、実施例1の場合の1/5程度であった。

#### 【0045】

【表1】

	NaCl	KCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	イオン強度
実施例1	0.2	0.05	0.2	0.05	0.2	0	0.7
実施例2	1	1	1	0.5	1	0.5	4.0
実施例3	0.4	0.4	0.7	0.4	0.7	0.4	8.0
実施例4	1	1	1	0.5	1	0.5	4.0

なお、表中の成分量はモル比である。

**【0046】**[実施例6]325メッシュ篩を通して、粒度を4μm以下に調整した石灰石粉6gを、電解質成分として、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>をモル比（Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）：（K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）=0.95：0.05で含む強電解質水溶液（イオン強度0.7[mol/1000g-H<sub>2</sub>O]）2Lに懸濁させた。この懸濁液の温度を20℃に調整

した後、100%濃度の炭酸ガスを $0.5\text{ L-CO}_2/\text{kg-CaCO}_3 \cdot \text{min}$ の吹込み速度で、懸濁液中に60分間吹込み、吹込み中止後懸濁液をNo5Cのろ紙を用いてヌッチャーロ過し清澄液を得た。得られた清澄液に消石灰粉3.4gを添加し攪拌した後、ろ過し得られたろ過ケーキを150℃、3時間乾燥し、9.2gの炭酸カルシウムを得た。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、所定のイオン強度の強電解質と炭酸ガス吹き込み反応を組み合わせることにより、焼成工程を経ることなく工業的に実用的な規模で炭酸カルシウムを製造することができる。また原料として採石場で副生される不要な石灰石粉末や、コンクリートフロック等の建築廃材等をそのまま利用することができ

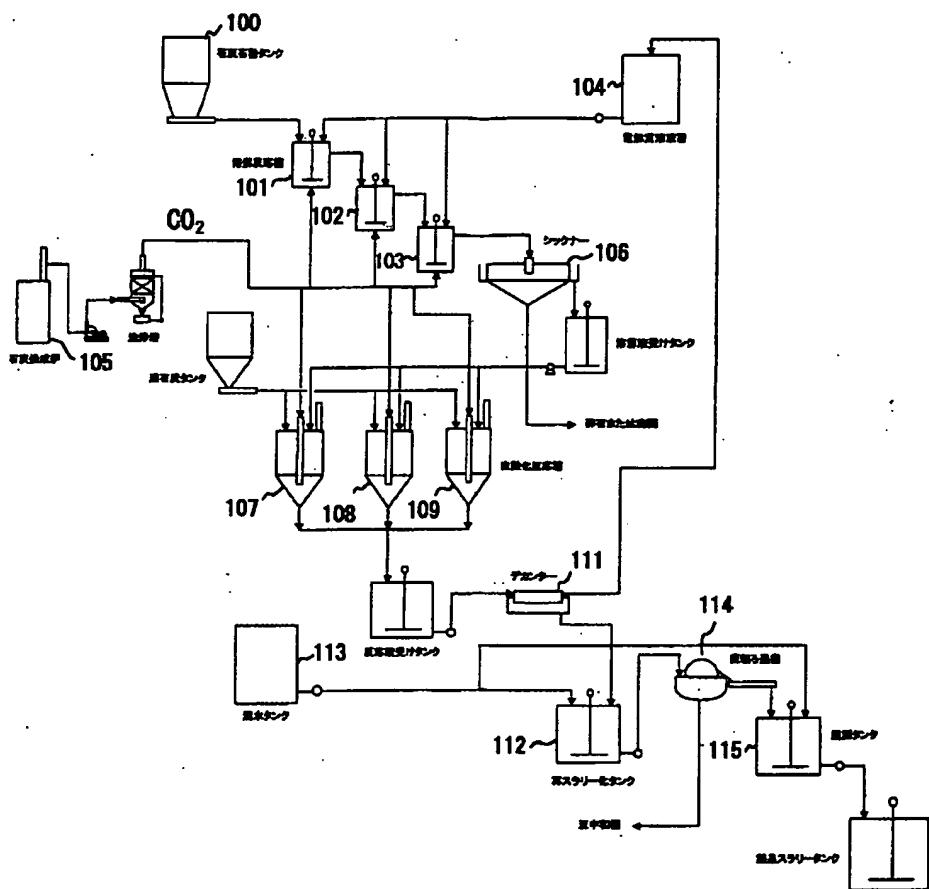
る。さらに本発明によれば、製造工程からの廃棄物の排出をなくすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の炭酸カルシウムの製造方法の一実施形態を示すフロー図

【図2】 本発明の炭酸カルシウムの製造方法の予備実験の結果を示すグラフ

【図1】



【図2】

